

(10) BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

PHN 17-829
W0 Dossen
(12) **Offenlegungsschrift**
(11) **DE 3104693 A1**

(51) Int. Cl. 3:
H01J 9/227
H 01 J 29/32
C 09 K 11/02

(21) Aktenzeichen: P 31 04 693.2
(22) Anmeldetag: 10. 2. 81
(23) Offenlegungstag: 26. 8. 82

(71) Anmelder:

Videocolor GmbH, 7900 Ulm, DE

(72) Erfinder:

Möller, Werner; Haider, Hugo, 7900 Ulm, DE

(54) **Verfahren zur Herstellung eines Leuchtschirms für eine Farbbildröhre o.dgl.**

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von mit pigmentierten Leuchtstoffen mit Hilfe einer Suspension beschichteten Leuchtschirmen, die zugleich einen hohen Kontrast, eine gute Rasterschärfe und eine hohe Helligkeit aufweisen. Erreicht wird dies durch die Verwendung von Suspensionen, die Leuchtstoffe unterschiedlicher Pigmentierungsstärke aufweisen, wobei die Pigmentkonzentration etwa der Korngröße der jeweiligen Leuchtstoff-Fraktion umgekehrt bzw. der Kornoberfläche direkt proportional ist. Angewendet wird die Erfindung beispielsweise bei der Herstellung von Farbfernsehblädröhren.
(31 04 693)

DE 3104693 A1

- 10 -

Patentansprüche:

(1) Verfahren zur Herstellung eines für eine Farbbildröhre o.dgl. vorgesehenen Leuchtschirms, dessen aus
5 Glas bestehende Frontschale mit einem in einer Suspension enthaltenen, pigmentierten Leuchtstoff beschichtet wird, der anschließend wie üblich getrocknet und in geeigneter Weise belichtet wird, d a d u r c h g e -
k e n n z e i c h n e t , daß die Frontschale mit einer
10 Mischung aus Suspensionen beschichtet wird, in denen je-
weils eine Fraktion von Leuchtstoff mit bestimmter Kör-
nigkeit enthalten ist, daß die Körnigkeit der einzelnen
Leuchtstoff-Fraktionen unterschiedlich gewählt ist, daß
15 die Pigment-Konzentration bei den einzelnen Leuchtstoff-
Fraktionen etwa umgekehrt proportional zur Korngröße des
jeweiligen Leuchtstoffes ist und daß die Pigmentierung
fest auf dem jeweiligen Korn haftet.

2. Verfahren nach Anspruch 1, d a d u r c h g e k e n n -
20 z e i c h n e t , daß zwei unterschiedlich körnige Leucht-
stoff-Fraktionen vorgesehen sind, von denen die eine z.B.
eine Korngröße von etwa 5 μm und die andere, geringer
pigmentierte z.B. eine Korngröße von etwa 10 μm aufweist.

25 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, d a d u r c h g e -
k e n n z e i c h n e t , daß die Frontschale mit einem
Photoleiter vorbeschichtet wird, der beim Belichten sei-
ne Oberflächenladung entgegengesetzt zu derjenigen des
Leuchtstoffes der nachfolgenden Beschichtung ändert,
30 d.h. das sogenannte Zeta-Potential der Frontschalen-Vor-
beschichtung ist entgegengesetzt polarisiert zum Zeta-
Potential des pigmentierten Leuchtstoffes.

4. Verfahren nach Anspruch 3, d a d u r c h g e k e n n -
35 z e i c h n e t , daß die Schichtung der Leuchtstoff-Frak-
tionen derart erfolgt, daß die Korngröße mit größer wer-
dendem Abstand von der Frontschale zunimmt, d.h. die Pig-

-11-

mentierung bei wachsendem Abstand zur Frontschale abnimmt, was dadurch erreicht wird, daß der feinkörnige Leuchtstoff aufgrund seiner stärkeren Pigmentierung stärker aufgeladen ist als der grobkörnige Leuchtstoff und somit bevorzugt an der entgegengesetzt aufgeladenen und vorbeschichteten Frontschale abgeschieden wird.

5 5. Verfahren nach Anspruch 3, d a d u r c h g e k e n n -
10 z e i c h n e t , daß zur Vorbeschichtung der Frontscha-
le eine wässrige mittelviskose UV-sensibilisierte Poly-
vinylcarbazol-Lösung verwendet wird.

15 6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
 d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß die
Korngrößen, die Pigmentummantelungen sowie die Schirm-
gewichte und die Elektronenstrahlanregung der einzelnen
Leuchtstoff-Fraktionen aufeinander abgestimmt sind.

20 7. Verfahren nach Anspruch 6, d a d u r c h g e k e n n -
z e i c h n e t , daß die Pigmentierungen der einzelnen
Leuchtstoff-Fraktionen so aufeinander abgestimmt sind,
daß bei gleicher UV-Photosensibilisierung beispielswei-
se mit Ammoniumdichromat die feinkörnigere Suspension
geringfügig lichtempfindlicher ist.

25 8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
 d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß als
Basisflüssigkeit für die Leuchtstoff-Suspensionen wäs-
seriger Polyvinylalkohol verwendet wird.

30 9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
 d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß die
Viskositäten und Dichten der verschiedenen Leuchtstoff-
Suspensionen sich einander im wesentlichen entsprechen
und relativ hoch eingestellt sind, so daß die Sedimen-
tation langsam erfolgt und ein hoher elektrostatischer
Effekt, d.h. ein hohes Zeta-Potential, erreicht wird.

VIDEOCOLOR GMBH, Söflinger Str. 100, 7900 Ulm

Verfahren zur Herstellung eines Leuchtschirms für eine Farbbildröhre o.dgl.

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung eines für eine Farbbildröhre o.dgl. vorgesehenden Leuchtschirms, dessen aus Glas bestehende Frontschale mit einem in einer Suspension enthaltenen, pigmentierten Leuchtstoff beschichtet wird, der anschließend wie üblich getrocknet und in geeigneter Weise belichtet wird.

Es ist bekannt, bei der Herstellung von Leuchtschirmen feinkörnige Leuchtstoffe zu verwenden, wodurch sich eine hohe Rasterschärfe bzw. Kantenschärfe ergibt. Die Körnigkeit ist hierbei möglichst der Elektronenstrahleindringtiefe angepaßt und beträgt etwa 5 μm . Nachteilig ist hierbei, daß sich entweder aufgrund der Remission ein geringer Kontrast ergibt oder aber eine solch hohe Remission verhindernde stärkere Pigmentierung des Leuchtstoffes größere Helligkeitsverluste zur Folge hat. Es ist auch bekannt, für die Herstellung von Leuchtschirmen grobkörnigere Leuchtstoffe einzusetzen, welche dann eine höhere Leuchtdichte, also eine hohe Bildhelligkeit ergeben. Die Körnigkeit liegt in diesem Fall etwa bei 10 μm . Die Verwendung grobkörniger Leuchtstoffe führt allerdings zu einer geringeren Kantenschärfe und aufgrund der größeren Schirmporosität zu Farbunreinheiten.

Es ist darüber hinaus bekannt, zur Kontrasterhöhung den Leuchtstoff mit Filterpigmenten zu ummanteln, deren Remission der Leuchtstoff-Emission angepaßt ist. Die Filterpigmente dürfen somit nicht die emittierte Eigenstrahlung, sondern nur das Fremdlicht absorbieren. Eine Anpassung ist hierbei nur bedingt möglich, d.h. es entstehen in jedem Fall Helligkeitsverluste. Beschrieben ist die Pigmentierung in dem Aufsatz von S.S.Trond, Filter Phosphors, 153 rd. Electrochem. Soc. Meeting (1978) Paper 329,

Seiten 817 bis 819.

Ein hoher Kontrast und trotzdem geringe Helligkeitsverluste lassen sich durch eine Sandwich-Beschichtung aus einem auf das Frontschalenglas aufgebrachten Pigmentraster und einem darauf liegenden, entsprechenden Leuchtstoffraster erzielen. Diese Art von Beschirmung ist jedoch sehr aufwendig und muß für die 3 bei Farbbildröhren verwendeten Farben insgesamt sechsmal durchgeführt werden. Bekannt ist die Sandwich-Beschichtung aus dem Aufsatz von K.Carl, J.A.M.Dikhoff, W.Eckenbach, H.G.Junginger, 157. rd. Elektrochem. Soc. Meeting (1980) Paper 226, Seiten 579 bis 581.

Bekanntlich wird der Leuchtstoff in einem besonderen Verfahren zunächst mit einem geeigneten Pigment, z.B. Zs:Ag-Blau-Leuchtstoff mit Ultramarinblau oder Cobaltaluminat oder $Y_2O_3:Eu$ bzw. $Y_2O_2S:Eu$ -Rot mit Eisenoxidrot oder Cadmiumrot CdS(Se) ummantelt, dann in einem Polyvinylalkohol mit Tensiden, Antischaummitteln und UV-Sensibilisatoren wie Ammoniumdichromat dispergiert und anschließend auf einer rotierenden Frontschale gleichmäßig verteilt. Die gebildete Schicht wird dann getrocknet, mit einer Maske belichtet und das Leuchtstoffraster entwickelt, so daß nur die belichteten Schirmstellen zurückbleiben.

Das so erhaltene Leuchstoff-Schirmraster sollte bei Anregung eine farbreine Emission, eine hohe Helligkeit, eine niedrige Remission des Fremdlichtes bzw. einen hohen Kontrast ergeben und außerdem sehr kantenscharf sein, um es völlig mit dem Elektronenstrahl ohne Anregung der Nachbarraster zum Leuchten zu bringen. Das Leuchtstoffraster sollte somit durch Fremdleuchtstoffe, die bei der mehrfachen FarbbildröhrenBeschichtung auftreten, nicht verunreinigt sein. Das Leuchtstoffraster sollte außerdem die Elektronenstrahl-

5
- 3 -

anregung weitgehend umsetzen, da eine zu starke Beschichtung das Emissionslicht absorbiert und eine zu schwache Belegung die Strahlungsenergie nicht voll ausnutzt, und nicht zu feinkörnig sein. Das Leuchtstoffraster sollte mit einem Filter für das Eigen-/Fremdlicht ausgerüstet sein und feinkörnige Leuchtstoffe in einer photographisch genau angepaßten Suspension aufweisen.

Kantenscharfe Schirmraster erfordern feinere Leuchtstoffkörner, die wiederum infolge der großen Oberfläche stärker mit Filterpigmenten ummantelt werden müssen als ein grobkörniger Leuchtstoff. Feinere Leuchtstoffe ergeben zumeist geringere Leuchtdichten. Grobkörnigere Typen bilden - wie bereits erwähnt - poröse Raster, die bei der folgenden Beschichtung mit fremden Pigmenten und Leuchtstoffen verunreinigt werden und zu farbunreinen Schirmen führen. Die verwendeten Leuchtstoff-Typen sollten eine möglichst steile Kornverteilung aufweisen, da bei der photographischen Beschichtung die Belichtungszeit und Haftung korngrößenabhängig ist und daher eine selektive Beschichtung erfolgt. Sehr grobe Leuchtstoffkörper mit geringerer Haftung platzen aus, während sehr feine Körner auch auf dem Fremdraster von der Streustrahlung belichtet werden. Hierdurch wird nicht nur die Farbe des angeregten, sondern auch - infolge der Remission - die Farbe des kalten Schirms bestimmt. Ein Qualitätswert ist das Helligkeits-Kontrast-Produkt bzw. das Helligkeits-Remissionsverhältnis $BCP = B/\sqrt{R}$. Hierin bedeuten B die Helligkeit, C den Kontrast, P das Produkt und R die Remission. Untersuchungen haben gezeigt, daß der BCP-Wert durch die bereits erwähnte Sandwich-Beschichtung in der Form Pigment/Leuchtstoff auf dem Frontscheibenglas erhöht werden kann.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Herstellungsverfahren für einen Leuchtschirm anzugeben, bei

dem die Vorteile des feinkörnigen Schirms, also die Kantenschärfe, mit den Vorteilen des grobkörnigen Schirms, also hohe Helligkeit und geringerer Pigmentbedarf, ver-

5 bunden und die Nachteile beim feinkörnigen Schirm, also ein hoher Pigmentbedarf und eine geringere Pigmenthaftung, sowie die Nachteile beim grobkörnigen Schirm, also die größere Porosität und die geringe Kantenschärfe, vermieden werden.

10 Gemäß der Erfindung wird diese Aufgabe bei einem Verfahren der eingangs genannten Art dadurch gelöst, daß die Frontschale mit einer Mischung aus Suspensionen beschichtet wird, in denen jeweils eine Fraktion von Leuchtstoff mit bestimmter Körnigkeit enthalten ist,

15 daß die Körnigkeit der einzelnen Leuchtstoff-Fraktionen unterschiedlich gewählt ist, daß die Pigmentkonzentration bei den einzelnen Leuchtstoff-Fraktionen etwa umgekehrt zur Korngröße des jeweiligen Leuchtstoffes ist und daß die Pigmentierung fest auf dem jeweiligen Korn

20 haftet.

In zweckmäßiger Weise sind zwei unterschiedlich körnige Leuchtstoff-Fraktionen vorgesehen, von denen die eine z.B. eine Korngröße von etwa 5 μm und die andere 25 geringer pigmentierte z.B. eine Korngröße von etwa 10 μm aufweist.

In zweckmäßiger Weise sind die Korngrößen, die Pigmentummantelungen sowie die Schirmgewichte und die Elektro-30 nenstrahlanregung der einzelnen Leuchtstofffraktionen aufeinander abgestimmt.

Durch eine korngrößenabhängige Pigmentierung nach der Erfindung lassen sich somit die bei den bekannten Verfahren entstehenden Schwierigkeiten vermeiden.

- 5 Beim Beschichten wird die mittelviskose Suspension, wie üblich, in dünner Schicht aufgetragen und langsam über den Schirm verteilt, so daß keine Korngrößenfraktionierung beim Beschichten auftritt.
- 10 Die Pigmentierung der Korngrößenfraktionen wird vor- teilhaft so gewählt, daß die Feinkorn-Suspension sich etwas lichtempfindlicher verhält. Da die Streifenbreite mit der Belichtung anwächst, ergibt die Feinkornfraktion somit ein etwas breiteres, die Kantenschärfe bestim mendes Streifenraster.
- 15

Die Pigmentierung muß fest auf dem Korn haften. Andernfalls gleichen sich die Pigmentunterschiede zwischen den Fraktionen aus, so daß der erwartete Effekt entfällt.

- 20 Beim Mahlen muß jedoch mit einem Pigmentabrieb gerechnet werden. Es wurde nun festgestellt, daß das Pigment eine bestimmte elektrostatische Aufladung gegenüber dem Medium aufweist.
- 25 Wird daher vor der Leuchtstoffbeschichtung eine UV-empfindliche Vorbeschichtung mit entgegengesetzter elektrostatischer Aufladung (Zeta-Potential) aufgetra-

gen, so scheidet sich das Pigment vorzugsweise am Glas bzw. an der Vorbeschichtung ab. Dieser Effekt wird dadurch verstärkt, daß die elektrostatischen Aufladungen nur bei sehr feinen Teilchen ($\leq 5 \mu\text{m}$) und den üblichen Suspensionsviskositäten (10 - 50 cps) wirksam sind und die mechanischen Sedimentationseffekte unmerklich sind.

5 Im folgenden wird ein Beispiel des Herstellungsverfahrens nach der Erfindung kurz beschrieben.

10 Zuerst erfolgt eine Vorbeschichtung der Frontschale mit einem photoelektrischen Material. Zur Vorbeschichtung eignen sich vorzugsweise wässrige mittelviskose UV-sensibilisierte Polyvinylcarbazol-Lösungen, die bekanntlich Schichten mit hohen Zeta-Potentialen ergeben (Photoelektrophorese). Dann erfolgt die Herstellung einer wässrigen Polyvinylalkohol-Suspension in bekannter Weise, jedoch mit zwei unterschiedlich körnigen Leuchtstoff-Faktionen, nämlich einem feinkörnigen Leuchtstoff mit hoherhaftfester Pigmentierung und einem grobkörnigen Leuchtstoff gleicher Emission mit einer geringeren, ebenso haftfesten Pigmentierung. Die mittlere Korngröße des grobkörnigen Leuchtstoffes beträgt etwa $10 \mu\text{m}$ und die mittlere Korngröße des feinkörnigen Leuchtstoffes etwa $5 \mu\text{m}$. Beide Leuchtstoff-Faktionen bestehen aus ZnS:Ag-Blau-Leuchtstoff, wobei der grobkörnige Leuchtstoff jedoch 2% Kobaltaluminat und der feinkörnige 4% Kobaltaluminat als Pigmentierung aufweist. Das Mengenverhältnis der Suspensionen mit Grobkorn bzw. Feinkorn-Leuchtstoff lautet etwa 3:1.

20
25
30
35
Die Pigmentierungen sind so aufeinander abgestimmt, daß bei gleicher UV-Photosensibilisierung mit Ammoniumdichromat die feinkörnige Suspension geringfügig lichtempfindlicher ist und daher etwas breitere Streifenraster ergibt. Die Viskositäten und Dichten der Suspensionen entsprechen einander und sind verhältnismäßig

10.02.61

3104693

9

- V -

hoch eingestellt, so daß die Sedimentation langsam erfolgt und ein hoher elektrostatischer Effekt (hohe Zeta-Potentiale) erreicht werden.

5 Die Beschichtung erfolgt auf langsam, beispielsweise mit fünf bis zwölf Umdrehungen pro Minute rotierender Frontschale.

Die Beschichtung kann nach dem üblichen Flow-coating 10 erfolgen. Danach erfolgen die Sedimentation, die Trocknung, die Belichtung und die Entwicklung in üblicher Weise.

Die Suspensionseinstellung wird wie üblich vorgenommen.

15 Die Einstellung des Zeta-Potentials durch Tensid-Zusätze erfolgt jedoch entsprechend dem Zeta-Potential der Vorbeschichtung. Die Vorbeschichtung kann wie üblich mit einer Lösung aus 0,1 % Polyvinylalkohol, 0,2 % Polyvinylcarbazol und 0,2% K_2SiO_3 in Wasser erfolgen.

20

Zum besseren Verständnis der Erfindung und deren Weiterbildungen sind sechs Diagramme vorgesehen, die im folgenden erläutert werden. Es zeigen

25 Fig. 1 die Leuchtdichte B [$candela/m^2$] in Abhängigkeit vom Schirmgewicht σ [mg/cm^2] für Leuchtstoffe mit verschiedenen mittleren Korngrößen \bar{X}_1 , \bar{X}_2 und \bar{X}_3 . Die obere gestrichelte Linie zeigt die maximal mit den verschiedenen Leuchtstoffen erreichbaren Leuchtdichten. Aus Fig. 1 geht hervor, daß eine zu starke Beschichtung das Emissionslicht absorbiert und eine zu schwache Be-

30

legung die Strahlungsenergie nicht voll ausnutzt. Es geht auch daraus hervor, daß die Leuchtstoffschicht nicht zu feinkörnig sein darf.

Fig. 2 die Schärfe (in Streifenbreite pro minimale Zeilenbreite) vom Leuchtstoffstreifen für verschiedene körnige Leuchtstoff-Fraktionen (Korngrößen $\bar{X}_1 = 5 \mu\text{m}$, $\bar{X}_2 = 7 \mu\text{m}$, $\bar{X}_3 = 11 \mu\text{m}$) in Abhängigkeit von der Sensibilisierung, d.h. von der prozentualen Konzentration des UV-Photosensibilisierers (Ammoniumdichromat) in einer wässrigen Lösung mit 4 % Polyvinylalkohol. Es zeigt sich in diesem Diagramm, daß bei zunehmender Feinkörnigkeit die Schärfe des Leuchtstoffstreifens steigt.

Fig. 3 die Remission R (in Prozent) in Abhängigkeit von der Korngröße (in μm) des Leuchtstoffes, und zwar für zwei verschiedene Leuchtstoffe mit konstanter Pigmentkonzentration, nämlich dem roten Leuchtstoff $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ mit dem Pigment Cadmiumrot CdS(Se) bzw. dem blauen Leuchtstoff ZnS:Ag mit dem Pigment Kobaltaluminat $\text{CoO}:\text{Al}_2\text{O}_3$. Der erstgenannte (rote) Leuchtstoff hat die in Fig. 3 weiter oben verlaufende, durchgezogene gezeichnete Diagrammlinie und der zweitgenannte (blaue) Leuchtstoff die untere, ebenfalls durchgezogene gezeichnete Diagrammlinie, d.h. eine geringere Remission. Die gestrichelte Diagrammlinie in Fig. 3 veranschaulicht die Kornoberfläche p des Leuchtstoffes in cm^2/g bei konstanter Pigmentkonzentration in Abhängigkeit von der Korngröße (in μm). Diese Diagrammlinie zeigt an, daß bei wachsender Korngröße die Kornoberfläche des Leuchtstoffes abnimmt.

Fig. 4 zeigt in zwei Diagrammkurven die Beziehung zwischen der Remission R (in Prozent) und der Pigmentkonzentration (ebenfalls in Prozent) bei konstanter Leuchtstoffkorngröße. Die obere der

10.02.81

3104693

11

- 8 -

beiden Kurven gilt für den blauen Leuchtstoff
ZnS:Ag und die untere Kurve für den roten Leucht-
stoff Y_2O_3 :Eu. Bei der oberen Kurve sind Meßwer-
te eingezeichnet, die sich bei blauer Vorpigmen-
tierung (Δ) und bei blauer Pigmentierung (O)
des genannten Blau-Leuchtstoffes ergeben haben,
während bei der unteren Kurve solche Meßwerte
angegeben sind, die bei roter Vorpigmentierung
(∇) und bei roter Pigmentierung (X) des erwähn-
ten Rot-Leuchtstoffs gemessen wurden. Beide Kur-
ven in Fig. 4 veranschaulichen, daß bei wachsen-
der Pigmentkonzentration und konstanter Leucht-
stoffkorngröße die Remission abnimmt.

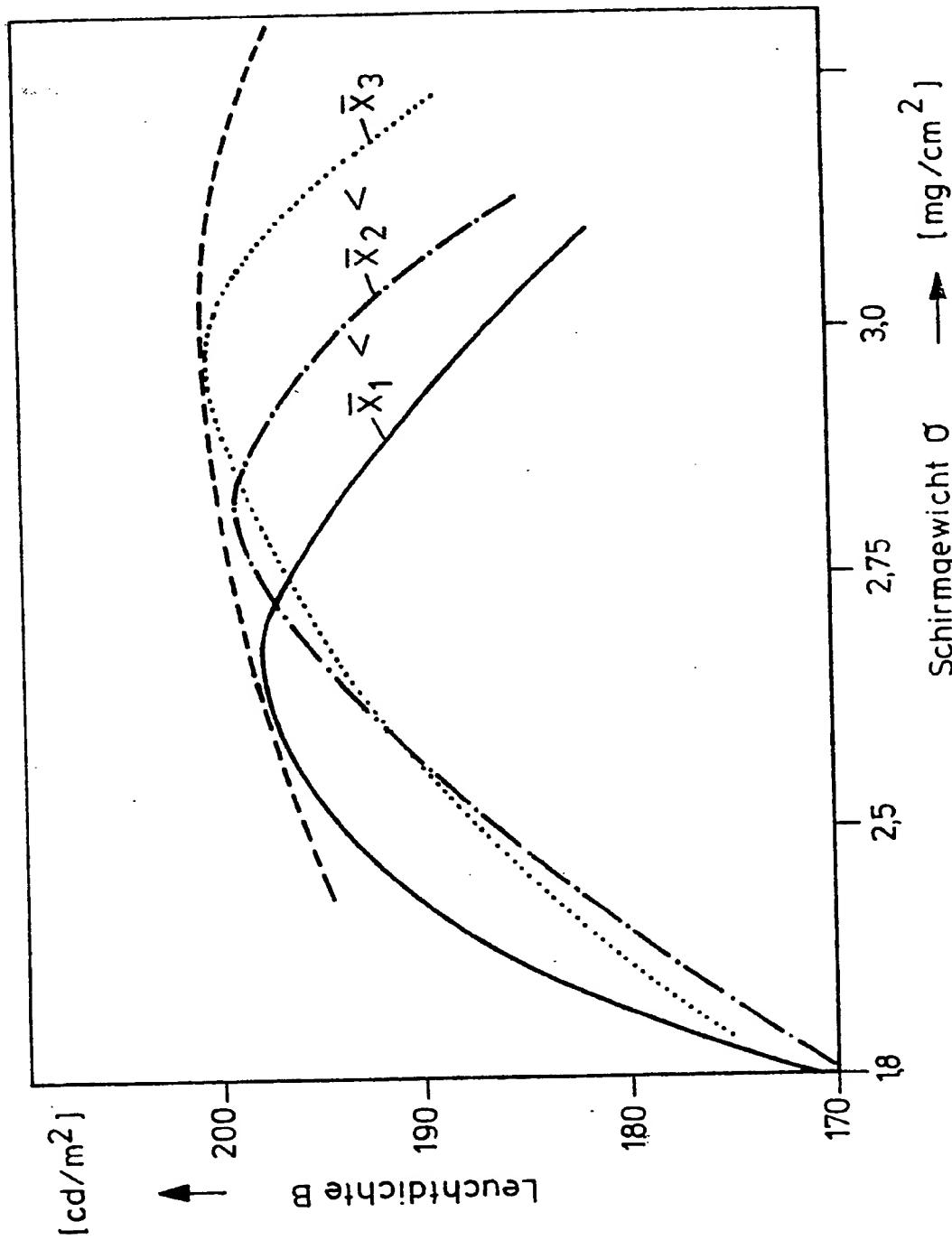
Fig. 5 und 6 zeigen Diagramme, die zur Veranschaulichung
der Einstellung des Zeta-Potentials mit Hilfe von
Marasperse-Zusätzen (Fig. 5) bzw. mit Hilfe von
Orothan-Zusätzen (Fig. 6) dienen. Es ist in den
Fig. 5 und 6 jeweils die elektrostatische Aufla-
dung, d.h. das sogenannte Zeta-Potential (in mV)
in Abhängigkeit vom Marasperse-Zusatz (Fig. 5)
bzw. vom Orothan-Zusatz (Fig. 6) in ml darge-
stellt. In beiden Figuren ist das Zeta-Potential
des pigmentierten Leuchtstoffes mit einer durch-
gezogenen Linie, das Zeta-Potential des unpigmen-
tierten Leuchtstoffes mit einer gestrichelten
Linie und das Zeta-Potential des Pigments allein
mit einer strichpunktierter Linie gezeichnet.
Es wird noch darauf hingewiesen, daß Marasperse
ein Ligninsulfonat und Orothan ein Arylalkyl-
sulfonat ist. Es handelt sich um Tenside und
Emulgatoren, die die Benutzung der Leuchtstoff-
körper und damit auch die Bildung eines Dis-
persionskolloids erleichtern.

24.02.81
- 17 -

Nummer:
Int. Cl.³:
Anmeldetag:
Offenlegungstag:

3104693
H01J 9/227
10. Februar 1981
26. August 1982

FIG. 1



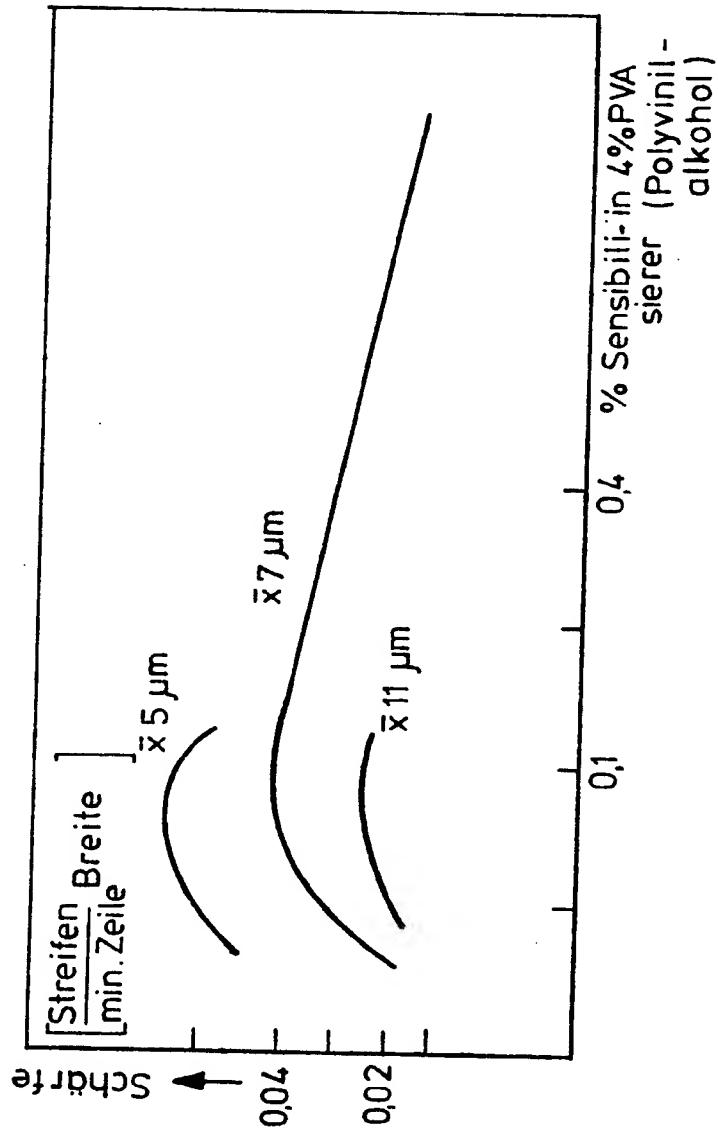
24.02.81

NACHGEZEICHNT

3104693

12

FIG. 2

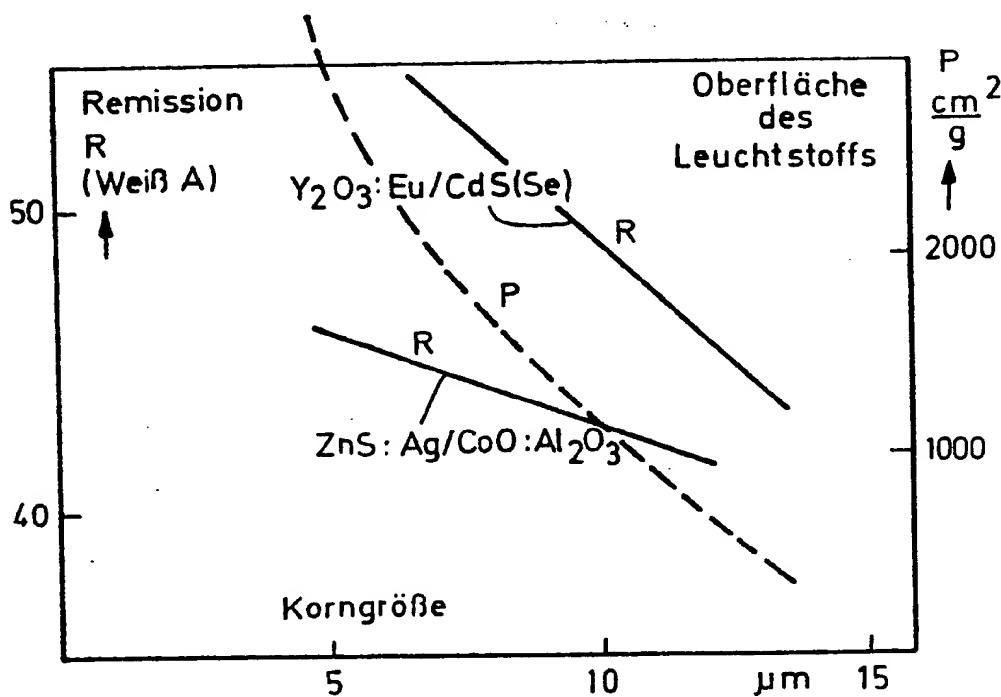


24.02.81

3104693

13

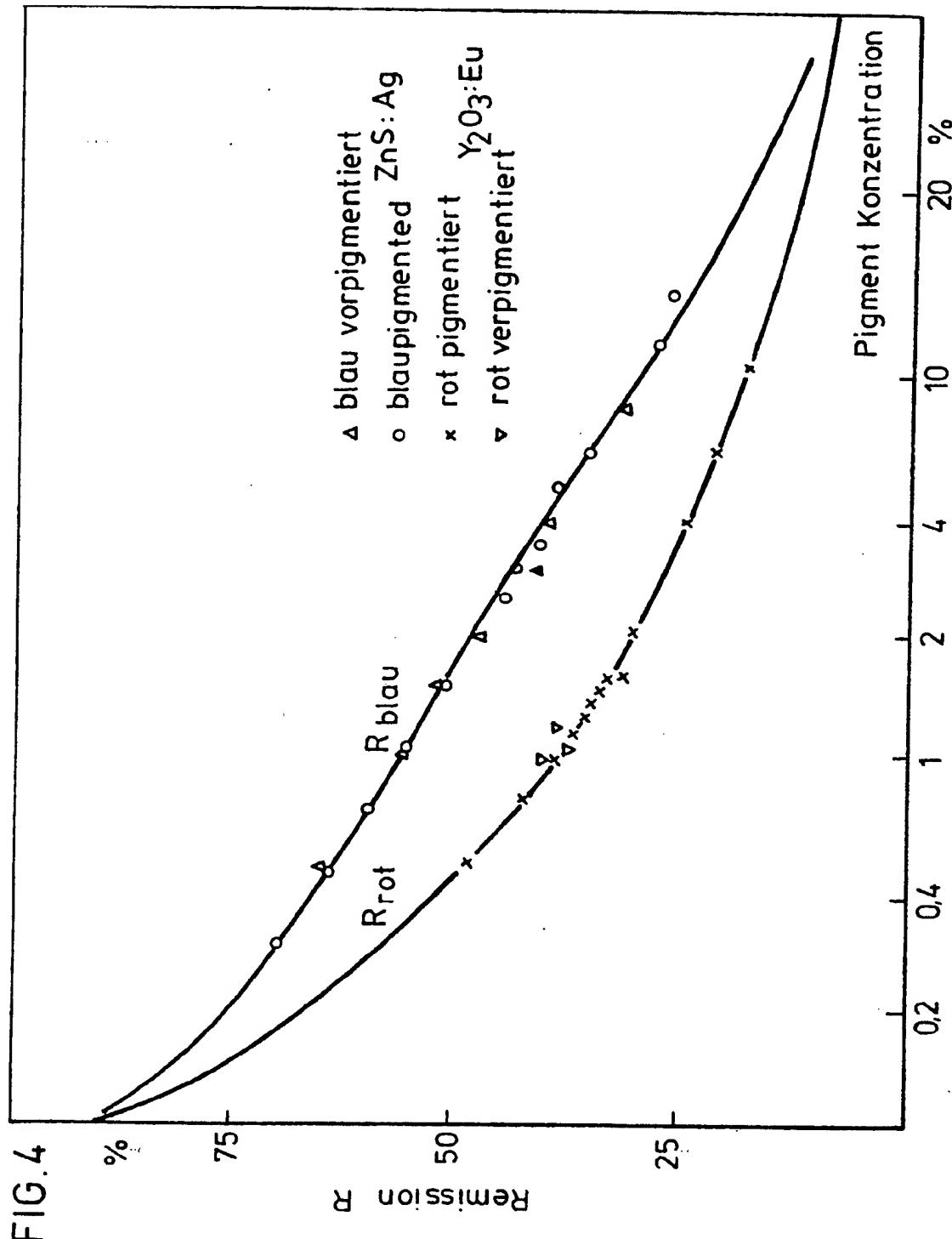
FIG. 3



24.02.81

NACHGEREICHT
3104693

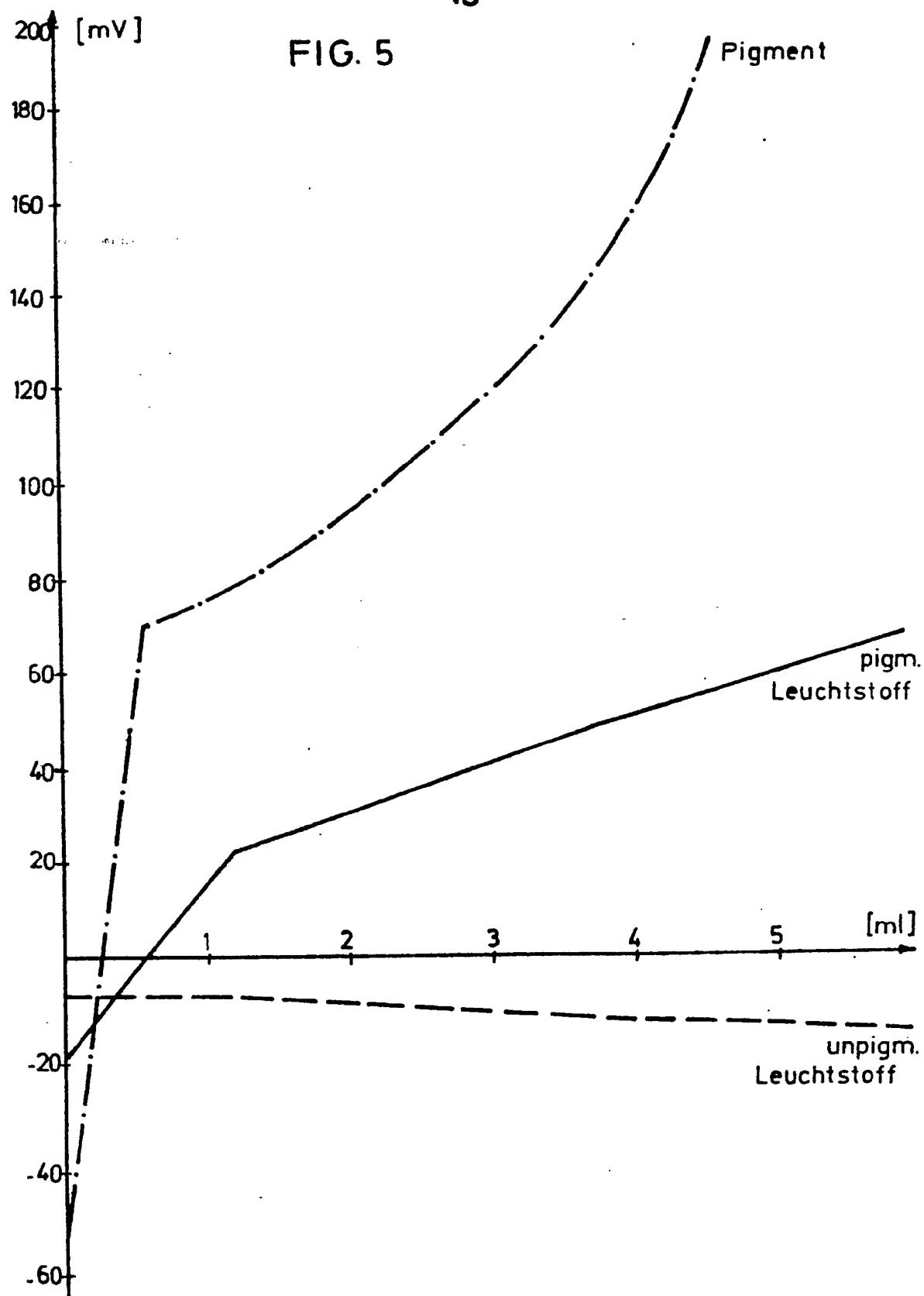
14



29.02.81

NACHGERECHT
3104693

15



24.03.61

NACHGEREICHT

3104693

16

FIG. 6

